

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :

2 251 631

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 74 37985

⑤4

Solutions d'attaque pour cuivre et alliages de cuivre et procédé les utilisant.

⑤1

Classification internationale (Int. Cl.²). C 23 F 1/00; H 05 K 3/06.

②2

Date de dépôt 18 novembre 1974, à 16 h 29 mn.

③3 ③2 ③1

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 19 novembre 1973,
n. 129.156/1973 au nom de la demanderesse.*

④1

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 24 du 13-6-1975.

⑦1

Déposant : Société dite : TOKAI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA, résidant au Japon.

⑦2

Invention de : Akira Matsumoto et Katsutoshi Itani.

⑦3

Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4

Mandataire : Harlé et Léchopiez.

L'invention concerne des solutions d'attaque pour le cuivre et les alliages de cuivre et un procédé utilisant lesdites solutions. Elle se rapporte plus particulièrement à des solutions d'attaque pour cuivre et alliages de cuivre renfermant des catalyseurs destinés à accroître fortement la vitesse d'attaque.

L'attaque du cuivre et des alliages de cuivre est largement utilisée dans divers domaines industriels.

Avec le développement de l'industrie électronique en particulier, l'attaque ou gravure du cuivre a été adoptée sur le plan technologique pour la fabrication de plaques de circuits imprimés et de câblages du circuit intégré et a ainsi acquis une importance plus grande.

L'attaque du cuivre et des alliages de cuivre a été effectuée avec du chlorure ferrique, du chlorure cuivrique, de l'acide sulfo-chromique, des peroxy-sulfates et similaires. L'utilisation d'un mélange d'anhydride chromique et d'acide sulfurique produit des eaux résiduaires contenant du cuivre et du chrome dissous et la mise en oeuvre de chlorure ferrique donne des eaux résiduaires contenant une grande quantité de cuivre métallique et d'ions ferriques. L'élimination simultanée et totale de ces métaux est tellement difficile que le procédé conduisant à de telles eaux résiduaires est impropre à l'usage en raison des problèmes de pollution.

D'autre part, il est préférable d'utiliser comme solution d'attaque un peroxy-sulfate qui produit des eaux résiduaires ne contenant que du cuivre à cause de la facilité relative d'élimination du cuivre. Cependant, comme la vitesse d'attaque du cuivre et des alliages de cuivre est très lente avec un peroxy-sulfate seul, il est nécessaire d'ajouter un catalyseur pour obtenir une vitesse d'attaque approximativement égale à celle habituellement enregistrée avec le chlorure ferrique. Ainsi qu'il est décrit dans la demande de brevet japonais publié sous le N° 16.008/1961, on utilise habituellement comme catalyseur des sels de mercure. Les eaux résiduaires provenant de l'attaque du cuivre sont alors contaminées par des ions mercure qui, en raison de leur danger pour les organismes vivants, doivent être éliminés.

Etant donné que l'élimination totale du mercure est très difficile, on cherche activement à mettre au point des catalyseurs de remplacement.

5 La présente invention a pour premier objet de fournir des solutions aqueuses de peroxy sulfate catalysées pour l'attaque du cuivre et des alliages de cuivre, qui accélèrent la vitesse d'attaque avec un effet catalytique de longue durée et dans lesquelles sont utilisées les substances peu coûteuses, inoffensives et non polluantes pour l'eau.

10 Après des études poussées sur le processus d'attaque du cuivre et des alliages de cuivre à l'aide d'une solution aqueuse de peroxy sulfate, on a constaté que l'addition d'un ou de plusieurs composés de diazine (ou composés diaziniques) et d'un ou de plusieurs composés halogénés comme catalyseurs à une solution
15 aqueuse de peroxy sulfate accroît fortement la vitesse d'attaque ainsi que la durée de l'effet catalytique.

On a ainsi pu établir selon l'invention l'action exceptionnelle exercée par l'association d'un composé de diazine et d'un composé halogéné. L'objet de l'invention n'est en effet pas réalisé en l'absence de l'un ou l'autre des composés diaziniques
20 ou halogénés.

Comme composés diaziniques susceptibles d'être utilisés selon l'invention, on peut citer les composés ayant un noyau pyrimidine, pyrazine ou pyridazine, tels que la pyrimidine, les aminopyrimidines, les méthylpyrimidines, la pyrazine, le pyrazine-
25 carboxamide, la quinoxaline, la pyridazine, la phtalazine, la cinoline et similaires.

Comme composés halogénés on utilise des substances qui libèrent un halogène en solution aqueuse : parmi celles-ci figurent, par exemple, l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique et les sels de ces
30 acides, les oxydes de fluor, de chlore, de brome et d'iode, les acides oxygénés du chlore, du brome et de l'iode et leurs sels, l'acide dichloroisocyanurique et ses sels, l'éther 1-chlorodiéthylique et similaires. Le cuivre et les alliages de cuivre auxquels
35 peut s'appliquer l'invention comprennent le cuivre, le laiton, le bronze, le cuivre au béryllium, le constantan et similaires. Les peroxy sulfates utilisés pour l'attaque de ces métaux sont décrits par exemple dans les demandes de brevets japonais publiées sous les N° 9463/1964 et 11.324/1966 : ils comprennent notamment les sels

d'ammonium, de potassium, de sodium et de lithium de l'acide peroxymonosulfurique, les sels d'ammonium, de potassium, de sodium, de baryum et de lithium de l'acide peroxydisulfurique et similaires. Aux fins de la présente invention on préfère tout particulièrement les peroxymonosulfate et peroxydisulfate d'ammonium.

La concentration du peroxydisulfate pour l'attaque du cuivre et des alliages du cuivre conformément à l'invention se situe entre 5% en poids jusqu'à la limite de solubilité, et de préférence entre 5% et 25% en poids, et celle du composé diazinique s'étend de 50 ppm jusqu'à la limite de solubilité, et de préférence de 100 ppm à 2000 ppm. Bien que l'addition de composés à des concentrations supérieures à 2000 ppm ne produise pas de réactions défavorables, elle n'est pas économique. La concentration du composé halogéné se situe entre 5 ppm et 2000 ppm, et de préférence entre 10 ppm et 1000 ppm.

L'invention est illustrée plus en détail par les exemples ci-après non limitatifs.

EXEMPLES 1 à 20

On a préparé des solutions d'attaque à des concentrations de 250 g/l de peroxydisulfate d'ammonium et de 50 ml/l d'acide orthophosphorique à 75% en poids avec un composé diazinique seul ou en association avec du chlorure de sodium. La solution d'attaque a été placée dans un petit décapeur rotatif opérant par pulvérisation, qui a été ensuite utilisé pour l'attaque du cuivre d'une plaque en cuivre laminée de 5 x 5 cm sous forme de feuille de cuivre de 35 μ d'épaisseur sous une pression de pulvérisation de 0,5 kg/cm² et à une température de 40°C.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

| N° d'ex- emple | Nom et concentration du composé de diazine | Concentration en mg/l | Concentra- tion de chlorure de sodium ppm (expri- mée en Cl ⁻) | Vitesse d'attaque μ /minute |
|-------------------|---|-----------------------|---|---------------------------------------|
| | | | | |
| 1 | Pyrimidine | 400 | - | 5,3 |
| 2 | " | " | 10 | 52,8 |
| 3 | 5-méthylpyrimidine | " | - | 5,5 |

TABLEAU I (suite)

| | N° d'ex- exemple | Nom et concentration du composé de diazine | Concentration en mg/l | Concentra- tion de chlorure de sodium ppm(expri- mée en Cl ⁻) | Vitesse d'attaque μ /minute |
|----|---------------------|---|--------------------------|--|-----------------------------------|
| 5 | | | | | |
| 10 | 4 | 5-méthylpyrimidine | 400 | 10 | 53,8 |
| | 5 | 2-aminopyrimidine | 600 | - | 5,5 |
| | 6 | " | " | 10 | 27,6 |
| | 7 | Pyrazine | 200 | - | 5,0 |
| 15 | 8 | " | " | 10 | 47,9 |
| | 9 | " | 400 | - | 6,2 |
| | 10 | " | " | 10 | 55,3 |
| | 11 | Pyrazinecarboxamide | 600 | - | 5,8 |
| 20 | 12 | " | " | 10 | 34,0 |
| | 13 | Quinoxaline | 200 | - | 4,9 |
| | 14 | " | " | 10 | 21,2 |
| | 15 | Pyridazine | 800 | - | 3,6 |
| 25 | 16 | " | " | 10 | 20,0 |
| | 17 | Phthalazine | 200 | - | 4,6 |
| | 18 | " | " | 10 | 31,8 |
| | 19 | Cinnoline | 200 | - | 5,9 |
| 30 | 20 | " | " | 10 | 20,5 |
| | Exemple comparatif | | | | |
| | (1) | - | - | - | 5,0 |
| | (2) | - | - | 10 | 2,7 |
| 35 | | | | | |

35

Les données du tableau I montrent que seule l'utilisation combinée d'un composé diazinique et d'un composé halogéné augmente fortement la vitesse d'attaque.

EXEMPLES 21 à 30

5 On a préparé des solutions d'attaque à 250 g/l de peroxydisulfate d'ammonium, à 50 ml/l d'acide orthophosphorique à 75% en poids et à 400 mg/l de pyrazine avec du chlorure de sodium à des concentrations variables. L'attaque du cuivre a été réalisée à l'aide de la solution selon le mode opératoire décrit aux exemples 10 1 à 20.

Les résultats figurent au tableau II.

TABLEAU II

| 15 | : N° d'exemple | : Concentration du chlorure : de sodium en ppm (exprimée : en Cl ⁻) | : Vitesse d'atta- : que μ /minute |
|----|----------------|---|--|
| | 21 | 20 | 55,3 |
| | 22 | 50 | " |
| 20 | 23 | 100 | " |
| | 24 | 200 | 53,5 |
| | 25 | 400 | " |
| | 26 | 600 | 50,0 |
| 25 | 27 | 800 | " |
| | 28 | 1000 | 38,0 |
| | 29 | 2000 | 30,0 |
| 30 | 30 | 3000 | 24,1 |

Les résultats indiqués dans le tableau II montrent que la présence d'ion chlorure à des concentrations de 1000 ppm ou plus réduit la vitesse d'attaque.

35 EXEMPLES 31 à 34

On a préparé une solution à des concentrations de 250 g/l de peroxydisulfate d'ammonium, de 50 ml/l d'acide orthophosphorique à 75% en poids et de 400 mg/l de 5-méthyl-

pyrimidine, qui a été additionnée respectivement de bromure de sodium, d'iodure de potassium, d'acide dichloroisocyanurique et d'éther 1-chloro-diéthylique. L'attaque du cuivre a été réalisée à l'aide de ces solutions selon le mode opératoire décrit aux exemples 1 à 20.

TABLEAU III

| N° d'exemple | Nom du composé halogéné | Concentration (sous forme d'halogène) en ppm | Vitesse d'attaque μ /minute |
|--------------|-----------------------------|---|---------------------------------|
| | | | |
| 31 | Bromure de sodium | 50 | 52,9 |
| 32 | Iodure de sodium | 50 | 50,5 |
| 33 | Acide dichloroisocyanurique | 50 | 48,7 |
| 34 | Ether 1-chlorodiéthylique | 50 | 52,5 |

EXEMPLE 35

On a préparé une solution à 100 g/l de peroxymonosulfate d'ammonium, à 50 g/l d'acide sulfurique, à 400 mg/l de phthalazine et à 10 ppm (exprimés en Cl^-) de chlorure de sodium. L'attaque du cuivre a été réalisée à l'aide de la solution selon le mode opératoire décrit aux exemples 1 à 20. La vitesse d'attaque du cuivre était de $38,5 \mu$ /minute. A titre de comparaison, on a effectué une attaque du cuivre de la même façon que ci-dessus, à ceci près que l'on a utilisé une solution de peroxymonosulfate d'ammonium à 100 g/l et d'acide sulfurique à 50 g/l sans addition de catalyseur. La vitesse d'attaque du cuivre était de $6,3 \mu$ /minute.

EXEMPLE 36

On a préparé une solution à 250 g/l de peroxymonosulfate d'ammonium, à 400 mg/l de pyrazine et à 10 ppm de chlorure de sodium exprimés en Cl^- . Le pH de la solution était de 3,2. L'attaque du cuivre a été réalisée à l'aide de la solution ci-dessus selon le mode opératoire décrit aux exemples 1 à 20. La vitesse d'attaque du cuivre était de $53,9 \mu$ /minute.

EXEMPLE 37

5 On a préparé une solution à 250 g/l de peroxydisulfate d'ammonium, à 400 mg/l de pyrazine et à 10 ppm de chlorure de sodium exprimés en Cl^- , le pH étant ajusté à 5 avec du carbonate d'ammonium. L'attaque du cuivre a été effectuée selon le mode opératoire décrit aux exemples 1 à 20. La vitesse d'attaque du cuivre était de 55,3 μ /minute.

REVENDEICATIONS

1. Solutions d'attaque pour cuivre et alliages de cuivre comprenant une solution aqueuse de peroxy sulfate, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre un composé de diazine et un composé halogéné en tant que catalyseurs.
2. Solutions d'attaque selon la revendication 1, caractérisées en ce que le peroxy sulfate est du peroxy monosulfate ou du peroxydisulfate d'ammonium.
3. Solutions d'attaque selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé de diazine est choisi parmi les composés suivants : la pyrimidine, les aminopyrimidines, les méthylpyrimidines, la pyrazine, le pyrazinecarboxamide, la quinoxaline, la pyridazine, la phthalazine et la cinnoline.
4. Solutions d'attaque selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé halogéné est un élément choisi parmi l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique ou les sels desdits acides, les oxydes de fluor, de chlore, de brome et d'iode, les acides oxygénés du chlore, du brome, de l'iode et les sels desdits acides, l'acide dichloroisocyanurique et ses sels et l'éther 1-chlorodiéthylique.
5. Solutions d'attaque pour cuivre et alliages de cuivre selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles comprennent une solution aqueuse mixte renfermant un peroxy sulfate à une concentration allant de 5% en poids jusqu'à la limite de solubilité, et notamment de 5% à 15% en poids, un composé de diazine à une concentration allant de 50 ppm jusqu'à la limite de solubilité, notamment de 100 ppm à 2000 ppm et un composé halogéné à une concentration de 5 ppm à 2000 ppm, notamment de 10 ppm à 1000 ppm.
6. Procédé pour l'attaque du cuivre et des alliages de cuivre à l'aide d'une solution aqueuse de peroxy sulfate, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition à ladite solution aqueuse d'un composé de diazine et d'un composé halogéné afin d'accroître la vitesse d'attaque.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on ajoute à ladite solution aqueuse un composé de diazine à une concentration allant de 50 ppm jusqu'à la limite de solubilité, notamment de 100 ppm à 2000 ppm et un composé halogéné à une concentration allant de 5 ppm à 2000 ppm, notamment de 10 ppm à 1000 ppm.

THIS PAGE BLANK (USPTO)